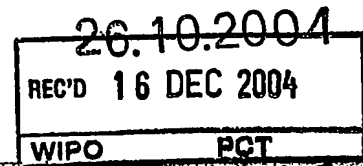


日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年   9 月 3 0 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 3 4 2 5 3 2  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 3 4 2 5 3 2 ]

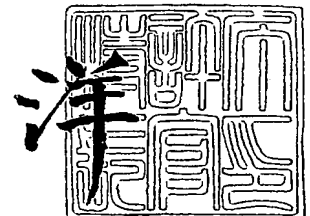
出      願      人                      株式会社フジインコーポレーテッド  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 2 月   2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 PY20031892  
【提出日】 平成15年 9月30日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C09K 3/14 550  
H01L 21/304 622

【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県西春日井郡西枇杷島町地領2丁目1番地の1 株式会社  
フジミインコーポレーテッド 内  
【氏名】 呉 俊輝

【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県西春日井郡西枇杷島町地領2丁目1番地の1 株式会社  
フジミインコーポレーテッド 内  
【氏名】 河村 篤紀

【特許出願人】  
【識別番号】 000236702  
【氏名又は名称】 株式会社 フジミインコーポレーテッド

【代理人】  
【識別番号】 100068755  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 恩田 博宣

【選任した代理人】  
【識別番号】 100105957  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 恩田 誠

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 002956  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0110535

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項 1】**

表面に配線溝を有する絶縁膜、前記配線溝に埋設される導体膜、及び前記絶縁膜と導体膜に介装されるバリア膜を備えた配線構造体の製造に使用される研磨用組成物であって、下記 (a) ~ (e) の各成分を含有する研磨用組成物。

- (a) : コロイダルシリカ
- (b) : 酸
- (c) : 防食剤
- (d) : 完全けん化型ポリビニルアルコール
- (e) : 水

**【請求項 2】**

さらに (f) 酸化剤を含有する請求項 1 に記載の研磨用組成物。

**【請求項 3】**

前記成分 (a) の平均粒子径が  $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$  である請求項 1 又は 2 に記載の研磨用組成物。

**【請求項 4】**

前記成分 (a) として、平均粒子径が  $0.05 \mu\text{m}$  以上  $0.3 \mu\text{m}$  以下の第 1 シリカと、平均粒子径が  $0.01 \mu\text{m}$  以上  $0.05 \mu\text{m}$  未満の第 2 シリカとを併用する請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の研磨用組成物。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 研磨用組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体装置等における配線構造体の製造に用いられる研磨用組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、コンピュータに使用されるULSI等の高集積化及び高速化に伴い、配線構造のデザインルールにおける微細化が進んでいる。この種の配線構造は、表面に配線溝が凹設される絶縁膜、同絶縁膜を保護するバリア膜及び配線部分を構成する導体膜を備えている。そして、配線構造の微細化に伴う配線抵抗の増大に対処するため、導体膜を形成する配線材料として、銅を含有する金属材料の使用が検討されている。

【0003】

配線構造体を形成するには、まず絶縁膜の配線溝に、タンタル含有化合物（タンタル、窒化タンタル等）によるバリア膜を成膜した後、バリア膜上に導体膜を成膜する。次に、導体膜及びバリア膜をCMP（Chemical Mechanical Polishing）法によって研磨し、配線構造体の表面を平坦化する。この研磨方法では、第1の研磨工程で導体膜を研磨し、配線溝以外の箇所のバリア膜を露出させる。次いで、第2の研磨工程でバリア膜を研磨し、配線溝以外の箇所の絶縁膜を露出させる。

【0004】

配線構造体の製造に使用される研磨用組成物として、研磨材、酸化剤、還元剤及び水が含有されているものが知られている（例えば特許文献1参照）。この研磨用組成物では、酸化剤及び還元剤によって、バリア膜に対する研磨力を促進させている。また、トリアゾール誘導体が含有され、導体膜の腐食を抑制する研磨用組成物が知られている。（例えば特許文献2参照）。さらに、研磨材として一次粒子径が20nm以下のシリカを含有させ、導体膜及びバリア膜の研磨力を高めた研磨用組成物が知られている（例えば特許文献3参照）。

【特許文献1】 特開2000-160139号公報（第4-7頁）

【特許文献2】 特開2001-89747号公報（第5-8頁）

【特許文献3】 特開2001-247853号公報（請求項1等）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上記背景技術に記載の研磨用組成物の場合、配線溝が近接する領域における絶縁膜が研磨され、その領域の表面が他の領域の表面に比べて、内側に後退する現象（エロージョン）が発生する。また、導体膜が過剰に研磨され、絶縁膜表面に比べて導体膜表面が内側に後退する現象（ディッシング）が発生する。そして、エロージョン及びディッシングによって、研磨加工後の表面に段差が生じるという問題があった。

【0006】

本発明は、上記のような従来技術に存在する問題点に着目してなされたものである。その目的とするところは、ディッシングの進行及びエロージョンの進行を抑制することにより、表面段差を抑制することができる研磨用組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記の目的を達成するために請求項1に記載の発明の研磨用組成物では、表面に配線溝を有する絶縁膜、前記配線溝に埋設される導体膜、及び前記絶縁膜と導体膜に介装されるバリア膜を備えた配線構造体の製造に使用される研磨用組成物であって、下記（a）～（e）の各成分を含有するものである。

【0008】

- (a) : コロイダルシリカ
- (b) : 酸
- (c) : 防食剤
- (d) : 完全けん化型ポリビニルアルコール
- (e) : 水

請求項 2 に記載の発明の研磨用組成物では、請求項 1 に記載の発明において、さらに (f) 酸化剤を含有するものである。

#### 【0009】

請求項 3 に記載の発明の研磨用組成物では、請求項 1 又は請求項 2 に記載の発明において、前記成分 (a) の平均粒子径が  $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$  であることを要旨とする。

請求項 4 に記載の発明の研磨用組成物では、請求項から請求項 3 のいずれか一項に記載の発明において、前記成分 (a) として、平均粒子径が  $0.05 \mu\text{m}$  以上  $0.3 \mu\text{m}$  以下の第 1 シリカと、平均粒子径が  $0.01 \mu\text{m}$  以上  $0.05 \mu\text{m}$  未満の第 2 シリカとを併用することを要旨とする。

#### 【発明の効果】

##### 【0010】

本発明によれば、ディッシングの進行及びエロージョンの進行を抑制することにより、表面段差を抑制することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0011】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

図 1 に示すように、半導体装置における配線構造体 11 は、表面に配線溝 12 を有する絶縁膜 13、同絶縁膜 13 を保護するバリア膜 14 及び配線部分を構成する導体膜 15 を備えている。配線溝 12 の内壁はバリア膜 14 によって被覆され、そのバリア膜 14 の内側には導体膜 15 が埋設されている。そして、絶縁膜 13 と導体膜 15 との間にバリア膜 14 が介装され、導体膜 15 の成分が絶縁膜 13 中に拡散することが防止されている。配線構造体 11 の表面は、導体膜 15、バリア膜 14 及び絶縁膜 13 によって平滑面状に形成されている。

##### 【0012】

絶縁膜 13 の具体例としては、 $\text{SiO}_2$  膜、 $\text{SiOF}$  膜、 $\text{SiOC}$  膜等が挙げられ、これらの絶縁膜 13 は  $\text{TEOS}$  (テトラエトキシシラン) 等を出発原料として  $\text{CVD}$  (Chemical Vapor Deposition) 法等によって成膜される。配線溝 12 は、半導体装置の回路設計に基づいて公知のリソグラフィ技術、パターンエッチング技術等によって凹設される。バリア膜 14 は、タンタル、窒化タンタル等のタンタル含有化合物により、スパッタリング法等によって成膜される。導体膜 15 は、銅を含有する金属材料によって成膜される。銅を含有する金属材料としては、銅、銅-アルミニウム合金、銅-チタン合金等が挙げられる。

##### 【0013】

配線構造体 11 を製造するには、まず図 2 に示すように絶縁膜 13、バリア膜 14 及び導体膜 15 を積層させることにより、積層体 16 を形成する。その導体膜 15 の表面には、配線溝 12 由来の初期凹溝 17 が形成されている。次に  $\text{CMP}$  (Chemical Mechanical Polishing) 法によって、初期凹溝 17 を除去するとともに配線溝 12 の内側以外の導体膜 15 及びバリア膜 14 を除去することによって、配線構造体 11 が形成される。本実施形態の  $\text{CMP}$  法では、図 3 に示すように導体膜 15 を研磨し、配線溝 12 の内側以外のバリア膜 14 を露出させる第 1 の研磨工程と、主としてそのバリア膜 14 を研磨し、配線溝 12 の内側以外の絶縁膜 13 を露出させる第 2 の研磨工程とを備えている。本実施形態の研磨用組成物は、第 2 の研磨工程に使用されるものである。

##### 【0014】

本実施形態の研磨用組成物には、(a) コロイダルシリカ、(b) 酸、(c) 防食剤、(d) 完全けん化型ポリビニルアルコール及び (e) 水が含有される。

成分 (a) コロイダルシリカは、機械的研磨作用により、被研磨面を研磨するために含有される。成分 (a) は種々の方法により合成されるが、不純物元素が極めて少ないことから、ゾルゲル法で合成されたものが好ましい。ゾルゲル法とは、一般にメタノール、アンモニア及び水からなる溶媒中にケイ酸メチルを滴下し、加水分解させることによって行なわれる。但し、不純物元素の存在をそれほど問題としない場合、珪酸ソーダを出発原料とし、イオン交換にてコロイダルシリカを生成する、いわゆるイオン交換法によるコロイダルシリカを用いてもよい。

#### 【0015】

成分 (a) の平均粒子径は、レーザー回折散乱法による平均粒子径 ( $D_{N4}$ ) の値において、好ましくは  $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $0.03 \sim 0.3 \mu\text{m}$  である。この平均粒子径が  $0.01 \mu\text{m}$  未満の場合、研磨速度が十分に得られないおそれがある。一方、 $0.5 \mu\text{m}$  を超えると、エロージョン量が増大するおそれがある。

#### 【0016】

また、平均粒子径の大きいコロイダルシリカ (第1シリカ、平均粒子径  $D_1$ ) と、その第1シリカより粒子径の小さいコロイダルシリカ (第2シリカ、平均粒子径  $D_2$ ) を組み合わせて含有させることが好ましい。平均粒子径  $D_1$  は、好ましくは  $0.05 \mu\text{m}$  以上  $0.3 \mu\text{m}$  以下、より好ましくは  $0.05 \mu\text{m}$  以上  $0.1 \mu\text{m}$  以下である。平均粒子径  $D_1$  が  $0.05 \mu\text{m}$  未満の場合、絶縁膜 13 の研磨速度を向上することが困難である。一方、 $0.3 \mu\text{m}$  を超えると、絶縁膜 13 の研磨速度が高すぎるため、エロージョンが発生し易くなるおそれがある。平均粒子径  $D_2$  は、好ましくは  $0.01 \mu\text{m}$  以上  $0.05 \mu\text{m}$  未満、より好ましくは  $0.02 \mu\text{m}$  以上  $0.04 \mu\text{m}$  以下である。平均粒子径  $D_2$  が  $0.01 \mu\text{m}$  未満及び  $0.05 \mu\text{m}$  を超える場合、バリア膜 14 の研磨速度が十分に得られないおそれがある。

#### 【0017】

研磨用組成物中における成分 (a) の含有量は、好ましくは  $0.01 \sim 20$  質量%、より好ましくは  $0.1 \sim 10$  質量% である。この含有量が  $0.01$  質量% 未満の場合、バリア膜 14 の研磨速度が十分に得られないおそれがある。一方、 $20$  質量% を超えると、表面段差が十分に抑制されないおそれがある。

#### 【0018】

成分 (b) 酸は、バリア膜 14 に対する研磨速度を向上させるために含有される。成分 (b) は、上記作用効果に優れることから、好ましくは硝酸、塩酸、硫酸、乳酸、酢酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、酪酸及びマロン酸から選ばれる少なくとも一種、より好ましくは硝酸、シュウ酸及び乳酸から選ばれる少なくとも一種、さらに好ましくは硝酸である。また、硝酸を含有させた場合、研磨用組成物を保存安定性が向上され、研磨速度の経時的な低下を抑制することができる。

#### 【0019】

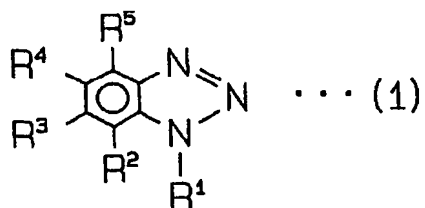
研磨用組成物中における成分 (b) の含有量は、好ましくは  $0.01 \sim 3$  質量%、より好ましくは  $0.01 \sim 0.3$  質量% である。この含有量が  $0.01$  質量% 未満であると、バリア膜 14 の研磨速度が十分に得られないおそれがある。一方、 $3$  質量% を超えると、組成物の pH が低くなり、取扱い性が悪化するおそれがある。成分 (b) の含有量が  $0.03 \sim 0.1$  質量% の場合、表面段差を一層抑制することができる。

#### 【0020】

成分 (c) 防食剤は、導体膜 15 の表面を成分 (b) の腐食から保護するために含有される。成分 (c) としては、ベンゾトリアゾール及びその誘導体が挙げられる。ベンゾトリアゾール及びその誘導体は、下記一般式 (1) で示される。

#### 【0021】

## 【化1】

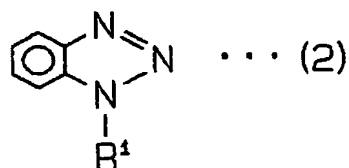


(式中の $\text{R}^1$ は水素原子、カルボキシ基を有するアルキル基、水酸基及び三級アミノ基を有するアルキル基、水酸基を有するアルキル基、又はアルキル基を示し、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^5$ はそれぞれ水素原子又はアルキル基を示す。また、4位、5位、6位又は7位の炭素原子は窒素原子に置換してもよいし、1位の窒素原子を炭素原子に置換してもよい。)

成分(c)は、導体膜15の表面を成分(b)の腐食から保護する効果が高いことから、下記一般式(2)で示されるベンゾトリアゾール誘導体が好ましい。

【0022】

## 【化2】

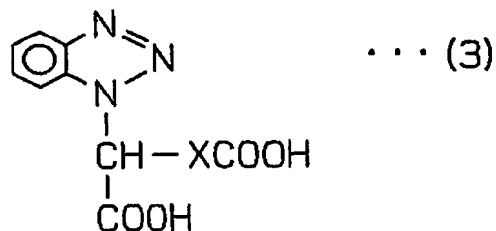


(式中の $\text{R}^2$ は水素原子、カルボキシ基を有するアルキル基、水酸基及び三級アミノ基を有するアルキル基、水酸基を有するアルキル基、又はアルキル基を示す。)

上記一般式(2)の $\text{R}^2$ がカルボキシ基を有するアルキル基である場合は、下記一般式(3)で示される。また、下記一般式(3)で示されるベンゾトリアゾール誘導体の具体例として、下記式(4)で示される1-(1,2-ジカルボキシエチル)ベンゾトリアゾールが挙げられる。

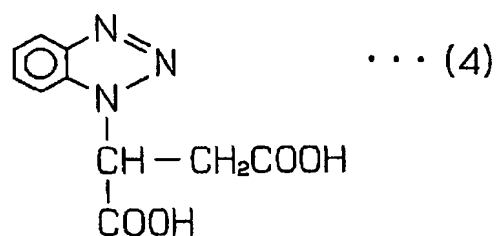
【0023】

## 【化3】



【0024】

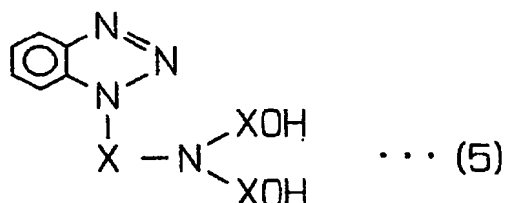
## 【化 4】



一般式 (2) の  $R^2$  が水酸基及び三級アミノ基を有するアルキル基である場合は、下記一般式 (5) で示される。また、下記一般式 (5) で示されるベンゾトリアゾール誘導体の具体例として、下記式 (6) で示される 1- [N, N-ビス (ヒドロキシエチル) アミノメチル] ベンゾトリアゾールが挙げられる。

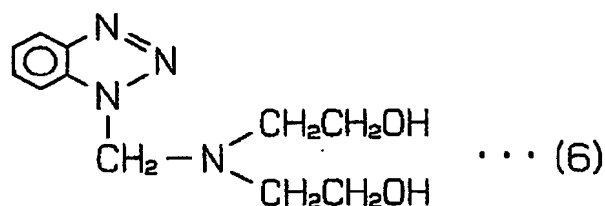
【0025】

## 【化 5】



【0026】

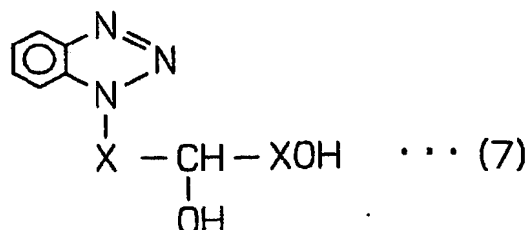
## 【化 6】



上記一般式 (2) の  $R^2$  が水酸基を有するアルキル基である場合、下記一般式 (7) 又は下記一般式 (8) で示される。下記一般式 (7) で示されるベンゾトリアゾール誘導体の具体例として、下記式 (9) で示される 1- (2, 3-ジヒドロキシプロピル) ベンゾトリアゾールが挙げられる。また、下記一般式 (8) で示されるベンゾトリアゾール誘導体の具体例として、下記式 (10) で示される 1- (ヒドロキシメチル) ベンゾトリアゾールが挙げられる。

【0027】

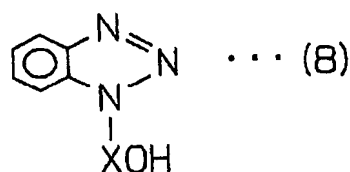
## 【化 7】



【0028】

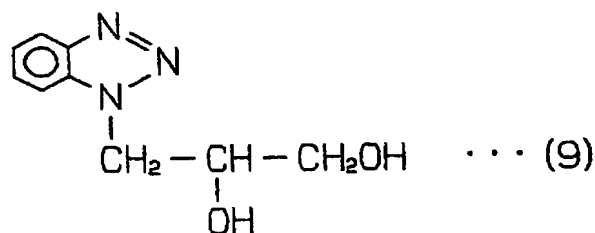


【化8】



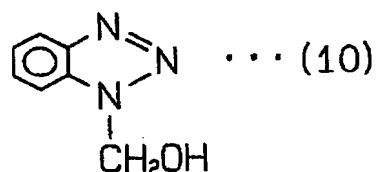
【0029】

【化9】



【0030】

【化10】



但し、上記一般式(3)、(5)、(7)及び(8)のXはそれぞれアルキレン基を示す。これらの成分(c)は、単独で配合してもよく、二種以上を組み合わせる配合してもよい。成分(c)の中でも、導体膜15の表面を成分(b)による腐食から保護する効果が高いことから、上記式(6)で示されるものが好ましい。

【0031】

研磨用組成物中における成分(c)の含有量は、好ましくは0.001~3質量%、より好ましくは0.01~0.3質量%である。0.001質量%未満では、露出した導体膜表面を十分に保護することができないために、導体膜表面が腐食されやすい。一方、3質量%を超えると、導体膜15に対する研磨速度が十分に得られないおそれがある。

【0032】

成分(d)完全けん化型ポリビニルアルコールは、被研磨面の表面段差を抑制するために含有される。この(d)成分は、ポリ酢酸ビニルをけん化(加水分解)したものである。ここで、完全けん化型とは、けん化度が98.0モル%以上であることをいう。成分(d)の分子量は、一般的に10000~50000程度であるが、成分(e)に対する溶解性が良好であることから、10000以下であることが好ましい。

【0033】

研磨用組成物中における成分(d)の含有量は、好ましくは0.001~1.0質量%、より好ましくは0.005~0.5質量%である。この含有量が0.001質量%未満及び1.0質量%を超える場合、ディッシングを十分に抑制できないおそれがある。また、(d)成分の含有量を増加させるに伴い、銅に対する研磨速度、すなわち導体膜15の研磨速度を向上させることができる。

## 【0034】

成分(e)水は、各成分の分散媒又は溶媒として含有される。成分(e)は、他の成分の作用を阻害するのを抑制するために、不純物をできる限り含有しないものが好ましい。具体的には、イオン交換樹脂にて不純物イオンを除去した後、フィルタを通して異物を除去した純水や超純水、又は蒸留水が好ましい。

## 【0035】

導体膜15を研磨する必要がある場合、研磨用組成物には(f)酸化剤を含有させることが好ましい。成分(f)は、導体膜15を酸化させることにより、導体膜15の研磨速度を向上させることができる。成分(f)の具体例としては、過酸化水素、硝酸、過マンガン酸カリウム、過硫酸塩等が挙げられ、これらは単独で含有されてもよいし二種以上を組み合わせる含有されてもよい。成分(f)の中でも、酸化力に優れることから、過酸化水素が好ましい。

## 【0036】

研磨用組成物中の成分(f)の含有量は、好ましくは0.1~20質量%、より好ましくは0.1~5質量%である。この含有量が0.1質量%未満の場合、酸化力が低く、十分な研磨速度が得られないおそれがある。一方、20質量%を超えると、ディッシングが発生するおそれがある。

## 【0037】

研磨用組成物には、その他の成分として消泡剤等を常法に従って含有させることも可能である。また、研磨用組成物のpHは主として成分(b)の添加量によって調整され、そのpHは好ましくは1.5~4、より好ましくは2~3である。このpHが1.5未満の場合、強酸となるため、取扱い性が悪化するおそれがある。一方、4を超える場合、成分(b)の含有量が低いため、バリア膜14の研磨速度が十分に得られないおそれがある。

## 【0038】

研磨用組成物は、成分(e)に各成分(a)~(d)を溶解又は分散させることにより調製される。各成分の溶解又は分散には、翼式攪拌機、超音波分散機等が使用される。

さて、第1の研磨工程では、導体膜15研磨用のスラリーを用いて積層体16を研磨する。ここで、第1の研磨工程を経た積層体16は、図4(a)に示すように配線溝12における導体膜15が過剰に研磨され、バリア膜14が内側に後退する現象、つまりディッシング18が発生する。また、図5に示すように、配線溝12が近接する領域における絶縁膜13が研磨され、その領域の表面が他の領域の表面に比べて、内側に後退する現象、つまりエロージョン19が発生する。これらのディッシング18やエロージョンによって、第1の研磨工程が完了した積層体16の表面には、段差が形成されることになる。

## 【0039】

次に、第2の研磨工程では、第1の研磨工程を経た積層体16が研磨用組成物によって研磨され、バリア膜14が除去されるとともに配線溝12の内側以外の絶縁膜13が露出される。このとき、研磨用組成物には成分(d)が含有されている。この成分(d)は、積層体16におけるディッシング18やエロージョンが形成されている部分の表面に対する保護作用があり、その部分における研磨の進行が抑制されると推測される。成分(d)の保護作用は、部分けん化型ポリビニルアルコールでは発揮されず、成分(d)に特有の作用であることが判明した。

## 【0040】

以上詳述した本実施形態によれば、次のような効果が発揮される。

・ 本実施形態の研磨用組成物には、各成分(a)~(e)が含有されている。成分(a)~(c)によって、優れた研磨性能が発揮されることに加え、成分(d)によって、ディッシング18やエロージョンが形成されている部分の表面が保護される。従って、ディッシング18の進行及びエロージョンの進行が抑制され、配線構造体11の表面段差を抑制することができる。また、成分(a)及び(b)によって、バリア膜14に対する研磨速度を向上させることができる。従って、第2の研磨工程における研磨効率を向上させることができる。

## 【0041】

・ 第1の研磨工程が完了した積層体16は、その研磨の進行度合いによって、配線溝12の内側以外のバリア膜14上に導体膜15が残留する場合がある。この場合、第2の研磨工程ではバリア膜14のみならず、導体膜15の一部を除去する必要性が生じる。本実施形態の研磨用組成物には、成分(d)が含有されている。従って、成分(d)の濃度を変化させることにより、銅に対する研磨速度、すなわち導体膜15に対する研磨速度を変化させることができる。よって、第1の研磨工程が完了した積層体16の状態、すなわち除去すべき導体膜15の残留量に適した研磨用組成物を得ることができる。

## 【0042】

・ 研磨用組成物には、さらに成分(f)を含有させることが好ましい。この場合、銅に対する研磨速度、すなわち導体膜15の研磨速度を向上させることができる。また、研磨用組成物が成分(f)を含有するときには、成分(f)と他の成分とを別々に分けた状態で研磨用組成物を調製・保管し、使用する直前に成分(f)を他の成分に加えてもよい。このように構成した場合は、研磨用組成物を長期間保管した場合における成分(f)の研磨用組成物中での分解を抑制することができる。

## 【0043】

・ 成分(a)の粒子径は、0.01~0.5  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。この場合、絶縁膜13及びバリア膜14の研磨速度が向上され、第2の研磨工程における研磨効率を向上させることができる。

## 【0044】

・ 成分(a)として、平均粒子径が0.05  $\mu\text{m}$ 以上0.3  $\mu\text{m}$ 以下の第1シリカと、平均粒子径が0.01  $\mu\text{m}$ 以上0.05  $\mu\text{m}$ 未満の第2シリカとを併用することが好ましい。この場合、第1シリカによって絶縁膜13の研磨速度が向上されるとともに、第2シリカによってバリア膜14の研磨速度が向上されるため、第2の研磨工程における研磨効率を向上させることができる。ここで、第1の研磨工程を経た積層体16における被研磨面の平滑性が悪い場合、バリア膜14に加えて絶縁膜13を研磨する必要性が生じるため、この研磨用組成物は特に有用である。

## 【0045】

なお、前記実施形態を次のように変更して構成することもできる。

・ 前記実施形態における研磨用組成物は、第1の研磨工程に使用することも可能である。この場合、研磨用組成物中における(d)成分の含有量は、好ましくは0.005質量%以上、より好ましくは0.01質量%以上である。この濃度に設定することにより、銅の研磨速度、すなわち導体膜15の研磨速度が向上され、第1の研磨工程における研磨効率を向上させることができる。また、第1の研磨工程は、複数の研磨工程に分割されていてもよい。例えば、第1の研磨工程を第1aの研磨工程及び第1bの研磨工程に分割構成する。この第1aの研磨工程ではバリア膜14が露出する前に研磨が終了され、第1bの研磨工程ではバリア膜14が露出するまで導体膜15を研磨する。

## 【0046】

・ 前記研磨用組成物は、濃縮した状態で保存することも可能である。そして、濃縮された研磨用組成物を成分(e)で希釈することにより、各成分を所定の濃度範囲に設定して使用する。この場合、研磨用組成物には、濃縮時における成分(a)の凝集を抑制するために、各種界面活性剤等の分散安定剤を添加することが好ましい。

## 【0047】

次に、前記実施形態から把握できる技術的思想について以下に記載する。

・ 前記成分(b)は、硝酸、塩酸、硫酸、乳酸、酢酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、酪酸及びマロン酸から選ばれる少なくとも一種である請求項1~4のいずれか一項に記載の研磨用組成物。この場合、バリア膜の研磨速度を向上することができる。

## 【実施例】

## 【0048】

次に、試験例及び比較例を挙げて前記実施形態をさらに具体的に説明する。

(試験例 1 ～ 4 1、比較例 1 ～ 1 5)

表 1 に示す各成分を (e) 水に溶解又は分散することにより、研磨用組成物を調製した。なお、表中の含有量を示す数値の単位は質量%である。また、表に示す含有量の残量は成分 (e) である。

【 0 0 4 9 】

【表1】

	シリカ				酸		防食剤		PVA他			酸化剤	pH
	種類	含有量	種類	含有量	種類	含有量	種類	含有量	種類	分子量	含有量	含有量	
試験例1	—	0	C2	2	NA	0.06	B3	0.05	PVA	10万	0.1	1	2.3
試験例2	C1	2	C2	2	NA	0.06	B3	0.05	PVA	10万	0.1	1	2.3
試験例3	C1	5	C2	2	NA	0.06	B3	0.05	PVA	10万	0.1	1	2.3
試験例4	C1	7	C2	2	NA	0.06	B3	0.05	PVA	10万	0.1	1	2.3
試験例5	C1	10	C2	2	NA	0.06	B3	0.05	PVA	10万	0.1	1	2.3
試験例6	C1	5	—	0	NA	0.06	B3	0.05	PVA	10万	0.1	1	2.3
試験例7	C1	5	C2	1	NA	0.06	B3	0.05	PVA	10万	0.1	1	2.3
試験例8	C1	5	C2	4	NA	0.06	B3	0.05	PVA	10万	0.1	1	2.3
試験例9	C1	5	C2	7	NA	0.06	B3	0.05	PVA	10万	0.1	1	2.3
試験例10	C1	7	—	0	NA	0.06	B3	0.05	PVA	10万	0.1	1	2.3
試験例11	C1	6	C2	1	NA	0.06	B3	0.05	PVA	10万	0.1	1	2.3
試験例12	C1	4	C2	3	NA	0.06	B3	0.05	PVA	10万	0.1	1	2.3
試験例13	C1	3	C2	4	NA	0.06	B3	0.05	PVA	10万	0.1	1	2.3
試験例14	C1	2	C2	5	NA	0.06	B3	0.05	PVA	10万	0.1	1	2.3
試験例15	—	0	C2	7	NA	0.06	B3	0.05	PVA	10万	0.1	1	2.3
試験例16	C1	5	C2	2	NA	0.005	B3	0.05	PVA	10万	0.1	1	5.5
試験例17	C1	5	C2	2	NA	0.03	B3	0.05	PVA	10万	0.1	1	3.5
試験例18	C1	5	C2	2	NA	0.1	B3	0.05	PVA	10万	0.1	1	1.8
試験例19	C1	5	C2	2	NA	1.0	B3	0.05	PVA	10万	0.1	1	1.2
試験例20	C1	5	C2	2	LA	0.06	B3	0.05	PVA	10万	0.1	1	4
試験例21	C1	5	C2	2	Cit	0.06	B3	0.05	PVA	10万	0.1	1	2.6
試験例22	C1	5	C2	2	Oxa	0.06	B3	0.05	PVA	10万	0.1	1	2.6
試験例23	C1	5	C2	2	NA	0.06	B3	0.001	PVA	10万	0.1	1	2.3
試験例24	C1	5	C2	2	NA	0.06	B3	0.01	PVA	10万	0.1	1	2.3
試験例25	C1	5	C2	2	NA	0.06	B3	0.1	PVA	10万	0.1	1	2.3
試験例26	C1	5	C2	2	NA	0.06	B3	0.5	PVA	10万	0.1	1	2.3
試験例27	C1	5	C2	2	NA	0.06	B2	0.05	PVA	10万	0.1	1	2.3
試験例28	C1	5	C2	2	NA	0.06	B1	0.05	PVA	10万	0.1	1	2.3
試験例29	C1	5	C2	2	NA	0.06	B3	0.05	PVA	10万	0.005	1	2.3
試験例30	C1	5	C2	2	NA	0.06	B3	0.05	PVA	10万	0.01	1	2.3
試験例31	C1	5	C2	2	NA	0.06	B3	0.05	PVA	10万	0.05	1	2.3
試験例32	C1	5	C2	2	NA	0.06	B3	0.05	PVA	10万	0.5	1	2.3
試験例33	C1	5	C2	2	NA	0.06	B3	0.05	PVA	1万	0.1	1	2.3
試験例34	C1	5	C2	2	NA	0.06	B3	0.05	PVA	2万	0.1	1	2.3
試験例35	C1	5	C2	2	NA	0.06	B3	0.05	PVA	6万	0.1	1	2.3
試験例36	C1	5	C2	2	NA	0.06	B3	0.05	PVA	10万	0.1	1	2.3
試験例37	C1	5	C2	2	NA	0.06	B3	0.05	PVA	10万	0.1	0	2.3
試験例38	C1	5	C2	2	NA	0.06	B3	0.05	PVA	10万	0.1	0.1	2.3
試験例39	C1	5	C2	2	NA	0.06	B3	0.05	PVA	10万	0.1	0.5	2.3
試験例40	C1	5	C2	2	NA	0.06	B3	0.05	PVA	10万	0.1	2	2.3
試験例41	C1	5	C2	2	NA	0.06	B3	0.05	PVA	10万	0.1	5	2.3
比較例1	—	0	—	0	NA	0.06	B3	0.05	PVA	10万	0.1	1	2.3
比較例2	F1	5	F2	2	NA	0.06	B3	0.05	PVA	10万	0.1	1	2.3
比較例3	F3	7	—	0	NA	0.06	B3	0.05	PVA	10万	0.1	1	2.3
比較例4	C1	5	C2	2	—	0	B3	0.05	PVA	10万	0.1	1	6.7
比較例5	C1	5	C2	2	NA	0.06	—	0	PVA	10万	0.1	1	2.3
比較例6	C1	5	C2	2	NA	0.06	B3	0.05	—	—	0	1	2.3
比較例7	C1	5	C2	2	NA	0.06	B3	0.05	PVA'	10万	0.1	1	2.3
比較例8	C1	5	C2	2	NA	0.06	B3	0.05	PVA'	10万	0.1	1	2.3
比較例9	C1	5	C2	2	NA	0.06	B3	0.05	PVA'	2万	0.1	1	2.3
比較例10	C1	5	C2	2	NA	0.06	B3	0.05	PVA'	6万	0.1	1	2.3
比較例11	C1	5	C2	2	NA	0.06	B3	0.05	A	—	0.1	1	2.3
比較例12	C1	5	C2	2	NA	0.06	B3	0.05	B	—	0.1	1	2.3
比較例13	C1	5	C2	2	NA	0.06	B3	0.05	C	—	0.1	1	2.3
比較例14	C1	5	C2	2	NA	0.06	B3	0.05	D	—	0.1	1	2.3
比較例15	C1	5	C2	2	NA	0.06	B3	0.05	E	—	0.1	1	2.3

<シリカ>C1:コロイダルシリカ(平均粒子径0.03 $\mu$ m)、C2:コロイダルシリカ(平均粒子径0.07 $\mu$ m)、F1:フュームドシリカ(平均粒子径0.03 $\mu$ m)、F2:フュームドシリカ(平均粒子径0.07 $\mu$ m)、F3:フュームドシリカ(平均粒子径0.18 $\mu$ m)。

## 【0050】

<シリカの粒子径>N4 Plus Submicron Particle Sizer (Beckman Coulter, Inc. 製) を使用し、レーザー回折散乱法によって測定した平均粒子径 ( $D_{N4}$ )。

## 【0051】

<酸>NA:硝酸、SA:硫酸、LA:乳酸、Cit:クエン酸、Oxa:シュウ酸。

<防食剤>B1:ベンゾトリアゾール、B2:1-(2,3-ジヒドロキシプロピル)ベンゾトリアゾール、B3:1-[N,N-ビス(ヒドロキシジメチル)アミノメチル]-ベンゾトリアゾール。

## 【0052】

<PVA他>PVA:完全けん化型ポリビニルアルコール(けん化度:98モル%以上)、PVA':部分けん化型ポリビニルアルコール(けん化度:約88モル%)、A:ポリエチレングリコール、B:ポリアクリル酸、C:ラウリル硫酸アンモニウム、D:ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、E:ドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウム。

## 【0053】

<酸化剤>過酸化水素。

(研磨性能評価)

各例の研磨用組成物を用いて、以下に示す研磨加工条件で被研磨物を研磨加工することにより、各例の研磨用組成物の評価を行った。

## 【0054】

<研磨加工条件>

研磨機:片面CMP用研磨機(Mirra、アプライドマテリアルズ社製)、研磨パッド:ポリウレタン製積層研磨パッド(IC-1000/Suba400:ローデル社製)、研磨加工圧力:2psi(=約13.8kPa)、底盤回転数:80rpm、研磨組成物供給速度:200mL/min、キャリア回転数:80rpm。

## 【0055】

<被研磨物>

(P)銅パターンウエハ(以下、ウエハP)

Cu研磨用スラリー(PLANERLITE-7101;株式会社フジミインコーポレーテッド製)による第1の研磨工程を経たもの。この銅パターンウエハにおいて、図4(a)に示すように100 $\mu$ m幅の配線溝12の内側におけるディッシング量d1は約0.03 $\mu$ mである。

## 【0056】

(A)銅ブランケットウエハ(以下、ウエハA)

電解めっき法によって銅を成膜した8インチシリコンウエハ。

(B)タンタルブランケットウエハ(以下、ウエハB)

スパッタリング法によってタンタルを成膜した8インチシリコンウエハ。

## 【0057】

(C)窒化タンタルブランケットウエハ(以下、ウエハC)

スパッタリング法によって窒化タンタルを成膜した8インチシリコンウエハ。

(D)二酸化ケイ素ブランケットウエハ(以下、ウエハD)

TEOSを出発原料としてCVD法によって二酸化ケイ素を成膜した8インチシリコンウエハ。

## 【0058】

(E)Black Diamond(R)ブランケットウエハ(以下、ウエハE)

アプライドマテリアルズ社製Low-K材料膜を成膜した8インチシリコンウエハ。

<段差形状の評価>

図4(a)に示す第2の研磨工程前の積層体16におけるディッシング量d1[nm]  
を接触式表面測定装置であるプロファイラ(HRP340:ケーエルエー・テンコール社

製)を用いて測定した。同様に、図4(b)に示す第2の研磨工程後の配線構造体11におけるディッシング量 $d_2$  [nm]を測定した。段差の進行量(段差進行量 [nm] = ディッシング量 $d_1$  [nm] - ディッシング量 $d_2$  [nm])を算出した。この段差進行量が0 nm以上を優(◎)、-10 nm以上0 nm未満を良(○)、-20 nm以上-10 nm未満をやや不良(△)及び-20 nm未満(×)を不良の4段階で評価した。

#### 【0059】

##### <洗浄性の評価>

研磨加工が施された被研磨物(ウエハP、ウエハA及びウエハD)を純水が満たされた超音波洗浄槽(40 kHz)に1分間浸した後に、洗浄剤SD3000(三菱化学(株)製)を添加した純水でスクラブ洗浄した。さらに、純水で流水洗浄した後、スピン乾燥した。洗浄後のウエハPについて、暗視野パターン付ウエハ欠陥検査装置(AITIII、ケーエルエー・テンコール社製)によって、パーティクル値(0.25 µm以上)のパーティクル個数をカウントした。また、洗浄後におけるウエハA及びウエハDについて、パターンなしウエハ表面異物検査装置(SP1-TBI:ケーエルエー・テンコール社製)によって、パーティクル値(0.25 µm以上)のパーティクル個数をカウントした。パーティクル個数について、ウエハPが600以下、ウエハAが250以下、かつウエハDが100以下であるものを優(◎)、及びウエハPが601以上1000以下、ウエハAが251以上500以下、かつウエハDが101以上200以下であるものを良(○)とした。加えて、ウエハPが1000以上2000以下、ウエハAが501以上1000以下、かつウエハDが201以上400以下であるものをやや不良(△)、及びウエハPが2001以上、ウエハAが1001以上、かつウエハDが401以上であるものを不良(×)とする4段階で評価した。

#### 【0060】

##### <表面欠陥の評価>

上記洗浄性の評価において、ウエハP、ウエハA及びウエハDでカウントされたパーティクルから100個を無作為に抽出し、そのパーティクルを分析した。100個のパーティクルのうち、表面欠陥に該当する個数をカウントし、その比率を算出した。表面欠陥が5%未満を優(◎)、5%以上10%未満を良(○)、10%以上20%未満をやや不良(△)及び20%以上を不良(×)とする4段階で評価した。

#### 【0061】

##### <安定性>

各例における調製直後の研磨用組成物を用いて、ウエハDに研磨加工を施した。このときの研磨速度を下記計算式(i)によって求めた。

#### 【0062】

研磨速度 [nm/分] = (研磨前のウエハの厚み [nm] - 研磨後のウエハの厚み [nm]) ÷ 研磨時間 [分] ... (i)

次に、各例の研磨用組成物を43℃の恒温槽にて保存した。調製直後から1週間後、1ヶ月後及び2ヶ月後の研磨用組成物を用いて、ウエハDに研磨加工を施し、研磨速度を算出した。研磨速度が調製直後の90%まで低下するのが、2ヶ月以上の場合を優(◎)、1ヶ月以上2ヶ月未満を良(○)、1週間以上1ヶ月未満をやや不良(△)及び1週間未満を不良(×)の4段階で評価した。

#### 【0063】

##### <研磨速度>

各例における調製直後の研磨用組成物を用いて、ウエハA～Eにそれぞれ研磨加工を施し、順に銅、タンタル、窒化タンタル、二酸化ケイ素及びLow-K材料に対する研磨速度を上記計算式(i)により算出した。

(研磨性能評価結果)

以上の評価結果を表2に示す。

#### 【0064】

【表 2】

	段差形状	洗浄性	表面欠陥	安定性	研磨速度 [nm/min]				
					ウエ/A	ウエ/B	ウエ/C	ウエ/D	ウエ/E
試験例1	◎	◎	◎	◎	80	45	60	6	10
試験例2	◎	◎	◎	◎	90	50	70	40	25
試験例3	◎	◎	◎	◎	100	60	100	60	35
試験例4	◎	◎	◎	○	100	60	100	70	50
試験例5	◎	◎	◎	○	120	80	130	90	70
試験例6	○	◎	◎	◎	80	30	50	60	35
試験例7	◎	◎	◎	◎	90	50	70	60	35
試験例8	◎	◎	◎	○	100	80	120	70	45
試験例9	◎	◎	◎	△	100	80	120	70	45
試験例10	○	◎	◎	◎	100	35	55	70	50
試験例11	◎	◎	◎	◎	100	50	70	65	40
試験例12	◎	◎	◎	◎	100	60	100	55	35
試験例13	◎	◎	◎	○	90	70	110	50	35
試験例14	◎	◎	◎	○	90	70	110	40	30
試験例15	◎	◎	◎	○	90	70	110	20	20
試験例16	○	○	○	◎	100	10	15	60	35
試験例17	○	○	◎	◎	100	30	45	60	35
試験例18	◎	◎	○	◎	100	55	90	60	35
試験例19	○	◎	△	◎	100	45	70	60	35
試験例20	○	◎	◎	△	100	40	70	60	35
試験例21	○	◎	◎	△	100	40	70	60	35
試験例22	○	◎	◎	△	50	50	70	60	10
試験例23	○	◎	◎	◎	130	65	110	60	35
試験例24	○	◎	◎	◎	120	65	110	60	35
試験例25	◎	◎	◎	◎	100	60	100	60	35
試験例26	◎	◎	◎	◎	90	55	90	60	35
試験例27	○	◎	◎	◎	130	65	110	60	35
試験例28	◎	◎	◎	◎	100	60	100	60	35
試験例29	○	◎	◎	◎	30	80	120	60	35
試験例30	◎	◎	◎	◎	65	80	120	60	35
試験例31	◎	◎	◎	◎	100	60	100	60	35
試験例32	○	◎	◎	◎	150	50	80	40	50
試験例33	◎	◎	◎	◎	100	75	95	55	20
試験例34	◎	◎	◎	◎	100	70	95	55	30
試験例35	◎	◎	◎	◎	100	65	100	55	30
試験例36	◎	◎	◎	◎	90	60	100	60	30
試験例37	○	◎	◎	◎	25	40	20	50	35
試験例38	○	◎	◎	◎	30	40	30	60	35
試験例39	◎	◎	◎	◎	60	60	80	60	35
試験例40	○	◎	◎	◎	120	55	80	50	30
試験例41	○	◎	◎	◎	100	50	70	40	20
比較例1	×	○	△	◎	10	5	5	0	0
比較例2	×	○	△	△	100	60	100	120	50
比較例3	×	○	△	△	100	60	100	120	50
比較例4	×	◎	◎	○	10	20	30	30	15
比較例5	×	◎	◎	◎	110	70	110	60	35
比較例6	×	◎	◎	◎	30	70	110	60	10
比較例7	×	○	△	×	85	25	45	10	45
比較例8	×	○	△	×	90	25	45	10	45
比較例9	×	○	△	×	90	20	40	7	45
比較例10	×	○	△	×	90	20	40	5	40
比較例11	×	×	×	×	5	5	5	5	5
比較例12	△	◎	○	◎	50	60	100	50	10
比較例13	△	◎	○	◎	50	40	80	40	10
比較例14	△	◎	○	◎	50	50	70	60	10
比較例15	△	◎	○	◎	60	50	90	50	10

表2の結果から明らかなように、試験例1～41では各成分(a)～(e)が含有されているため、段差形状が優又は良の結果が得られた。また、試験例1～41では洗浄性に関しても優又は良の結果が得られた。試験例29～31から成分(d)の含有量の増加に



伴い、ウエハAの研磨速度が向上していることがわかる。試験例3から、表面段差を抑制することができることに加え、ウエハB及びCの研磨速度に優れる研磨用組成物が得られることがわかる。

【0065】

一方、比較例1～6では、成分(a)～(d)のいずれか一種が含有されていないため、段差形状が不良となっている。比較例7～10では、部分けん化型PVAが含有されているが、段差形状が不良となっている。比較例11～15では成分(d)以外の水溶性高分子等が含有されているが、段差形状がやや不良又は不良となっている。

【図面の簡単な説明】

【0066】

【図1】本実施形態における配線構造体を示す拡大断面図。

【図2】積層体を示す拡大断面図。

【図3】第1の研磨工程が完了した積層体を示す拡大断面図。

【図4】(a)は第1の研磨工程が完了した積層体を示す要部拡大断面図、(b)は配線構造体を示す要部拡大断面図。

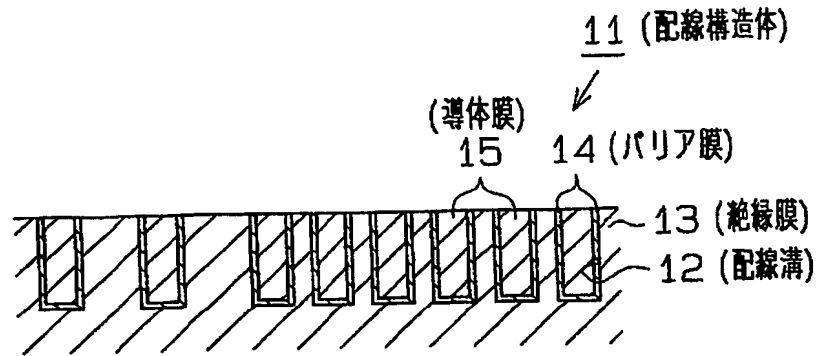
【図5】第1の研磨工程が完了した積層体を示す要部拡大断面図。

【符号の説明】

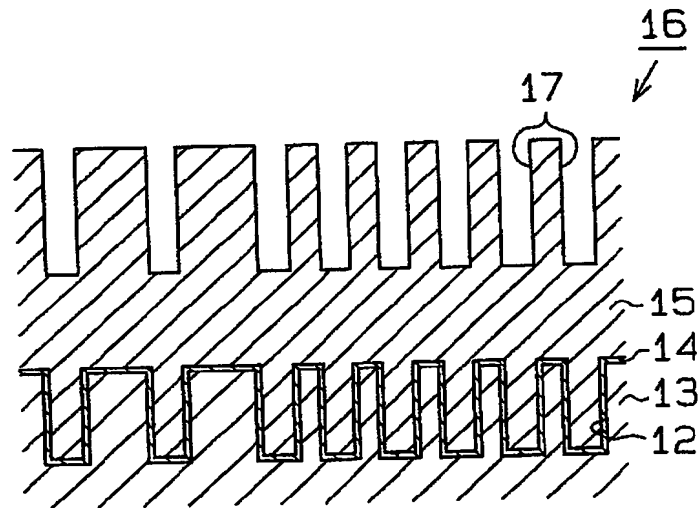
【0067】

11…配線構造体、12…配線溝、13…絶縁膜、14…バリア膜、15…導体膜。

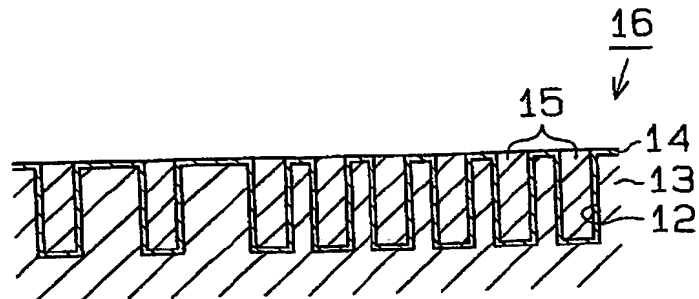
【書類名】 図面  
【図 1】



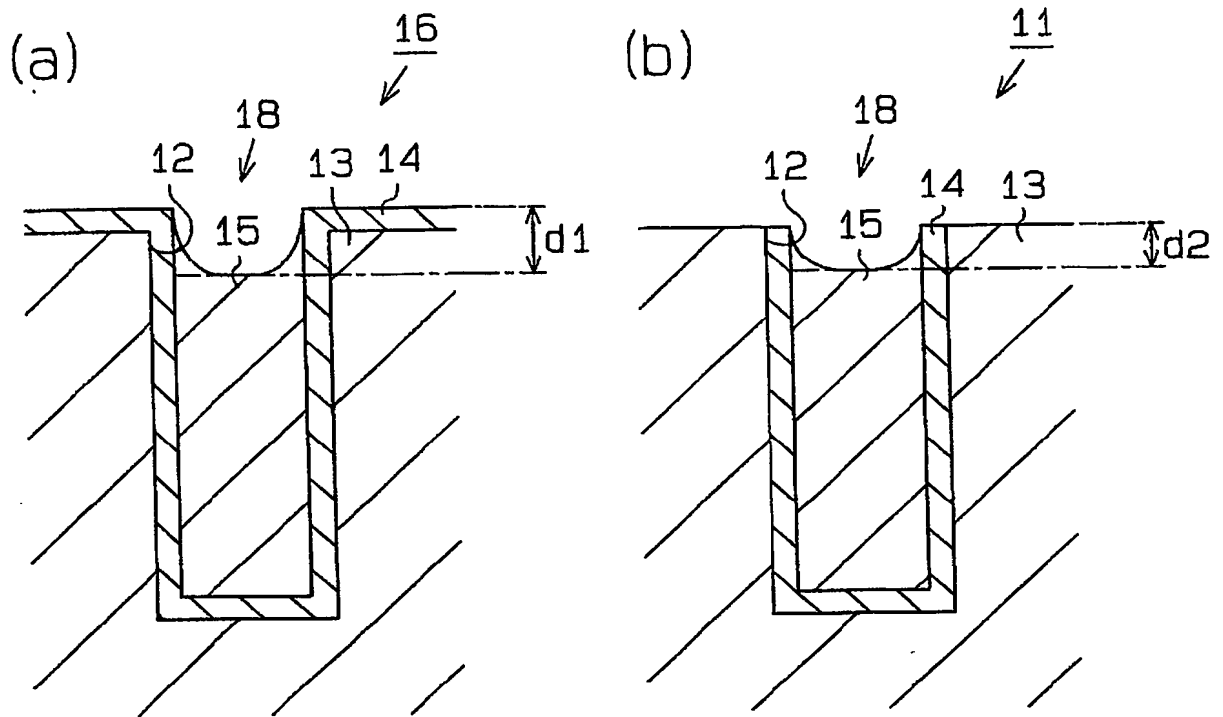
【図 2】



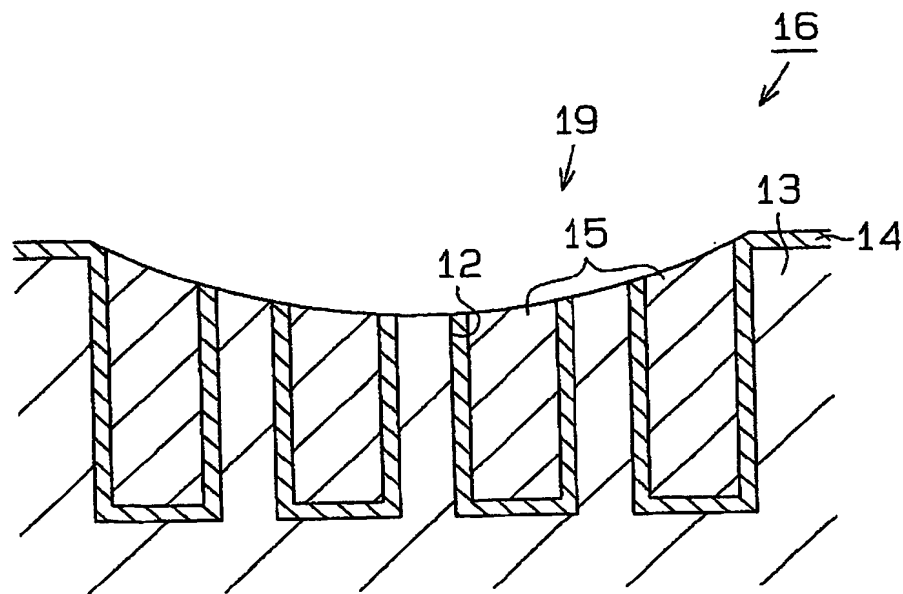
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ディッシングの進行及びエロージョンの進行を抑制することにより、表面段差を抑制することができる研磨用組成物を提供する。

【解決手段】 研磨用組成物には、下記 (a) ~ (e) の各成分が含有される。

- (a) : コロイダルシリカ
- (b) : 酸
- (c) : 防食剤
- (d) : 完全けん化型ポリビニルアルコール
- (e) : 水

この研磨用組成物は、配線構造体の製造に使用される。配線構造体は、表面に配線溝を有する絶縁膜、配線溝に配設される導体膜、及び絶縁膜と導体膜に介装されるバリア膜を備えている。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 4 2 5 3 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 2 3 6 7 0 2 ]

1. 変更年月日	1 9 9 1 年 1 0 月 3 0 日
[変更理由]	名称変更
住 所	愛知県西春日井郡西枇杷島町地領 2 丁目 1 番地の 1
氏 名	株式会社フジミインコーポレーテッド